



Quick Search

Advanced Search

Number Search

Last result list

My patents list

Classification Search

Get assistance

Quick Help

- » Why is the description sometimes in French or German, or some other language?
- » How can I search in the text of the description?
- » Can I print and/or download the complete text?
- » How can I view the chemical structures in the full text?

☒ In my patents list | Print

Return to result list | 1 / 2 Next in result list

Verfahren zur Herstellung von phosphorsauren Ammonium-, Erdalkali- und/oder Alkalisalzen aus trikalziumphosphathaltigem Material

Bibliographic
data

Description

Claims

Abstract

Original
document

INPADOC legal
status

The EPO does not accept any responsibility for the accuracy of data and information originating from other authorities than the EPO; in particular, the EPO does not guarantee that they are complete, up-to-date or fit for specific purposes.

Description of DE 1667575 (A1)

[Translate this text](#)

Verfahren zur Herstellung von Phosphor sauren Ammonium-, Erdalkali- und/oder Alkalisalzen aus trikalziumphosphat- haltigem Material Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von phosphorsauren AmmoniumT Erdalkali- und/oder Alkalisalzen aus trikalziumphosphathaltigem Material, bei dem das- Material mit Phosphorsäure oder unter Verwendung von Phosphorsäure behandelt und das dabei entstehende Kalziumdihydrogenphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PU}_4)_2$) zu phosphorsauren Salzen weiterverarbeitet wird.. Aus der französischen Patentschrift 1 347 183 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Phosphorsäure aus Trikalziumaalzen der]?hos- phorsäure bekannt, gemäss dem das Rohmaterial mit Hilfe von Phos phorsäure gelaugt wird: Die auf diese Weise gewonnene Lösung von Kalziumdihydrogenphosphat wird anschliessend einem mit Wasserstoff ionen beladenen Kationenaustauscher zugeführt. Wird die Phosphor säure aus mineralischen Rohphosphaten, insbesondere aus Apalit gewonnen, so enthält sie noch erhebliche Mengen an Fluor. Ein mit Hilfe diser Phosphorsäure durch Neutralisation mit Natriumkarbo nat oder Natronlauge und anschliessender Eindampfung gewonnenes phosphorsauren Salz weist daher ebenfalls noch erhebliche Mengen Verunreinigungen auf und kann daher in der Nahrungsmittel- bzw. Waschmittelindustrie nicht verwendet werden. Gemäss der Erfindung wird davon ausgegangen, dass es wirtschaftlich nicht so sehr auf die Gewinnung von reiner Phosphorsäure ankommt, sondern vielmehr auf die Herstellung phosphorsaurer Salze, die als Endprodukt in entsprechend zeiner Form eine vielfältige An- Wendung finden. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, das die Herstellung von so reinen phos phorsauren emmonium-, Erdalkali- und/ oder Alkalisalzen aus tri- kalziumhaltigem Material ermöglicht, dass- diese Salze für Wasch mittel, Nahrungsmittel oder ale Puttermittelzusatz verwendet werden können. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass in einer ersten Verfahrensstufe der pH-Wert einer Lösungsdes Kalziumdi- hydrogenphoaphats mit Hilfe von basiseh reagierenden Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen soweit. erhöht wird, da13 Kalziummonähydrogenphosphat (CaHP04) ausfällt, dass anschliessend das ausgefallene Kalziummonohydrogenphosphat von der Restlösung getrennt wird, und dass in einer zweiten Verfahrensstufe aus der Restlösung Ammonium-, Erdalkali- und/oder Alkaliphosphate ge- wonnen werden Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass sich die im Kalziumdihydrogenphosphat vorhandenen

Verunreinigungen, insbesondere das Fluor, bei der ersten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung in den Kalziummonohydrogenphosphatkristallen angereichert finden. Die Restlösung ist weitgehend frei von Verunreinigungen. Es gelingt daher, in der zweiten Verfahrensstufe gemäss der Erfindung so reine phosphorsaure Salze herzustellen, dass sie für Waschmittel, Nahrungsmittel oder Puttermittel verwendet werden können.

Die in der ersten Verfahrensstufe ausgefallenen, unreinen Kalziummonohydrogenphosphatkristalle können unmittelbar als Düngemittel verwendet werden, für die eine grosse Reinheit nicht erforderlich ist; sie können aber auch, z.B. mit Hilfe eines mit Wasserstoffionen beladenen, stark sauren Ionenaustauschers, in Phosphorsäure umgewandelt werden. Wird diese Phosphorsäure für den Aufschluss von trikalziumphosphathaltigem Material verwendet, so gelangt auch das in der Säure noch vorhandene Fluor mit zum Aufschluss. Während des Aufschlusses von trikalziumphosphathaltigem Material, der vorteilhaft bei erhöhter Temperatur erfolgt, wird jedoch der grösste Teil an Fluor verflüchtigt, so dass sich der Fluorgehalt über ein bestimmtes Mass in der Aufschlusslösung nicht anreichern kann. Bei dem Verfahren gemäss der Erfindung wird zweckmässig eine Auskristallisation des weiter zu verarbeitenden Kalziumdihydrogenphosphats durchgeführt. Nach einem bekannten Verfahren werden zwecks Herstellung dieser Kristalle phosphorhaltige Mineralien mit Hilfe von Phosphorsäure unter erhöhter Temperatur aufgeschlossen, und aus der Aufschlusslösung werden die Kalziumdihydrogenphosphatkristalle nach Abkühlung der Mutterlösung abgetrennt. Die verbleibende Mutterlösung wird vorteilhaft zum Aufschluss zurückgeführt. Eine Anreicherung der löslichen Verunreinigungen in der Mutterlösung kann in einfacher Weise dadurch vermieden werden, dass ständig ein Teilstrom der zurückgeführten Mutterlösung gereinigt wird. Auf diese Weise werden bei dem Verfahren gemäss der Erfindung auch solche Verunreinigungen abgeschieden, die mit der aus dem Kalziummonohydrogenphosphat erzeugten Phosphorsäure in den Aufschluss gelangen. Die bereits verhältnismässig reinen Kalziumdihydrogenphosphatkristalle werden gelöst und gemäss der Erfindung weiterverarbeitet.

Bei dem Verfahren gemäss der Erfindung braucht aber nicht unbedingt der Weg über die Kristallisation des Kalziumdihydrogenphosphats gegangen zu werden. Vielmehr kann man zunächst unmittelbar die beim Aufschluss des trikalziumphosphathaltigen Materials anfallende Lösung weiterverarbeiten, die lösliche Verunreinigungen in erheblicher Menge enthält. Diese Verunreinigungen fallen, wie erwähnt, im wesentlichen in der ersten Verfahrensstufe gemäss EMI0004.0002 der Erfindung mit den Kalziummonohydrogenphosphatkristallen aus. EMI0004.0003 Gemäss einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der pH-Wert EMI0004.0004 in der ersten Verfahrensstufe mindestens auf 10, maximal aber soweit erhöht, dass aus dem anfallenden Kalziummonohydrogenphosphat eine ausreichende Menge an Phosphorsäure für den Aufschluss

des trikalziumphosphathaltigen Materials gewonnen werden kann.

Es ist auf diese Weise einerseits gewährleistet, dass mindestens EMI0004.0005 sowie

Kalziummonohydrogenphosphat ausfällt, wie erforderlich ist, gleichzeitig die löslichen Verunreinigungen im erforderlichen

Umsatz abzuscheiden, andererseits wird die Lösung nicht zu sehr an Phosphat-Ionen

verarmt, so dass der Hauptzweck der Erfindung, EMI0004.0006 nämlich eine

ausreichende Menge an reinen phosphorsauren Salzen

aus der Real-Lösung zu gewinnen, in befriedigender Masse erfüllt werden kann. EMI0004.0009

Die Gewinnung der reinen phosphorsauren Salze aus der Restlösung kann in der zweiten verfahrensstufe durch Ausfällung oder Abscheidung, -kristallisation mittels Abkühlen oder Eindampfen erfolgen, -Zum erspielung des pH-Wertes der Restlösung hilft Hilfe von basisch reagierenden Ammonium-, Alkali- und/oder Erdalkalilaugen weiter erhöht werden. Bei der Verwendung von Kalziumverbindungen fällt auch in der zweiten Stufe Kalziummonohydrogenphosphat aus, das jetzt aber weitgehend frei ist von Verunreinigungen. Dieses Kalziummonohydrogenphosphat kann z. B. als Futtermittelzusatz verwendet werden. Werden dagegen Ammonium- oder Alkaliverbindungen in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe verwendet, so bleiben die phosphorhaltigen Ammonium- oder Alkalisalze in der Restlösung gelöst und müssen auskristallisiert werden. Vorteilhaft erfolgt dann die Änderung des pH-Wertes bei erhöhter Temperatur und die dabei entstehenden Alkali- und/oder Ammoniumverbindungen werden durch Abkühlung auskristallisiert. Die Auskristallisation kann aber auch durch Eindampfung erfolgen. Besonders vorteilhaft ist es, die Erhöhung des pH-Wertes mit Hilfe von Karbonaten vorzunehmen, da dies zur Freisetzung von CO_2 führt und die in der Lösung enthaltenen flüchtigen Verunreinigungen, insbesondere Fluor, zum grossen Teil zusammen mit CO_2 entweichen. Die Lösung, aus der phosphorsaure Alkali- und/oder-Ammoniumsalze auskristallisiert wurden, ist an diesen Salzen gesättigt. Sie wird zur Vermeidung von Verlusten im Kreislauf geführt, -und zwar zweckmässig zur Lösung von Kalziumdihydrogenphosphatkristallen eingesetzt. -Zumindest ein Teil dieser Mutterlösung kann aber EMI0005.0043 auch als Lösungsmittel für die Änderung der pH-Werte dienen.

Das Mittel verwendet werden: Die Änderung des pH-Wertes kann dann mit Hilfe der sich daraus ergebenden in vorteilhafter Weise kann auch eine Teilmenge der nach der Abtrennung der Kalziummonohydrogenphosphatkristalle in der ersten Verfahrensstufe verbleibenden Restlösung zur Auflösung von Kalziumdihydrogenphosphatkristallen zurückgeführt werden. Man erhält auf diese Weise eine höhere Konzentration der Lösung mit phosphorsauren Salzen.

Ausführungsbeispiele

EMI0006.0012 1. Beispiel: EMI0006.0013 500g Apatit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{CaF}_2$) wurden in 4900g einer 80% igen, Calciumionen enthaltenden Phosphorsäure bei einer Temperatur von 9800 aufgeschlossen. Nach der Abkühlung auf 800C wurde das gebildete Kalziumdihydrogenphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) zusammen mit den unlöslichen Bestandteilen des Apatits von der konzentrierten Mutterlösung durch Filtration abgetrennt. Die Kalziumdihydrogenphosphatkristalle wurden auf dem Filter mit konzentrierter Phosphorsäure gewaschen. Die Mutterlösung wurde zum Aufschluss zurückgeführt, ebenso wurde die Waschsäure für den Aufschluss von Apatit verwendet. Es wurden auf diese Weise 16509g Kalziumdihydrogenphosphatkristalle gewonnen, die 34,5% freie, calcium 80% ige Phosphorsäure enthielten und einen Fluorgehalt von 498 ppm hatten. EMI0006.0043 1000g dieser Kalziumdihydrogenphosphatkristalle ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) wurden in 2000l einer 20% igen Dispersionslösung mit geringen unlöslichen Anteilen, in 2000l besondere Eigenschaften wurden beobachtet. In das klare Filtrat, das einen pH-Wert von 1, auf welches, wurden bei einer Temperatur von 5400 mg/l -78 g Kalziumkarbonat (CaCO_3) eingetragen. Es fiel eine Menge von 916g Kalziummonohydrogenphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) in kristalliner Form aus, das von der Restlösung durch Filtration abgetrennt wurde. Der Fluorgehalt der Kalziummonohydrogenphosphats betrug 407 ppm, Der pH-Wert der Restlösung betrug 2,5. Das von der Restlösung abgetrennte Kalziummonohydrogenphosphat wurde

mit einem mit Wasserstoffionen beladenen stark saurem Kationen, austauscherharz zusammengebracht und auf diese Weise in Phosphorsäure umgeändert. Die Phosphorsäure wurde durch Eindampfen auf eine Konzentration von ca. 80 % gebracht und für den oben beschriebenen..

Waschvorgang der Kalziumdihydrogenphosphatkristalle verwendet und anschliessend dem Apatitaufschluss zugeführt. Der pH-Wert der Kalziumdihydrogenphosphatlösung wurde in dieser ersten Verfahrenstufe soweit erhöht, dass eine in Verbindung mit der im eiesuf geführten Mutterlösung ausreichende Menge an Phosphorsäure für den Aufschluss einer neuen Charge an Apatit gewonnen werden konnte. EMI0007.0002 Das Filtrat aus der obengenannten Pflüfung wurde, mit weiteren 84g Kalziumkarbonat (CaCO_3) behandelt. Es fielen auf die bei Heise 226g Kalziummonohydrogenphosphat (CaHPO_4) an. Diese wurden von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Sie enthielten nur noch 191 PPM Fluor.

<U>z. Beispiel:</U>

IX) 1000g Kalziumdihydrogenphosphatkristalle, die 34,2 % freie, ca. 80%ige Phosphorsäure enthielten 443 einen 740 mg hatten, wurden in 2000g Wasser gelöst und die geringen unlöslichen Anteile abgetrennt. Darauf wurden in das klare Filtrat unter Rühren 2939 Kalziumhydroxid (Ca(OH)_2) eingetragen, wodurch der pH-Wert auf 2,65 und die Temperatur auf 5000 stiegen. In diese Gemisch wurden dann 70g Natriumhydroxid (NaOH), gelöst in wenig Wasser, eingetragen. Der pH-Wert stieg auf 4,7. Das ausgefällte kristalline Kalziummonohydrogenphosphat (CaHPO_4) in einer Menge von 920g wurde abgetrennt, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Der Fluor-Gehalt betrug 530 ppm. Das Filtrat der Kalziummonohydrogenphosphat-Ausfällung wurde mit konzentrierter Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,8 weiter neutralisiert und der dabei aufgetretene Phosphatniederschlag abfiltriert. Das in der Lösung vorhandene Natriumphosphat (Na_2HPO_4) wurde durch Eindampfen auskristallisiert. Die Kristalle wurden scharf abgesaugt und getrocknet. Nach dem Trocknen wurden 145g Natriumphosphatkristalle erhalten, die 4,8 ppm Fluor enthielten. Ein Teil der Kristalle wurde zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die gewaschenen feuchten Na_2HPO_4 -Kristalle hatten nur noch 1,8 ppm Fluor. <U>3.</U> Beispiel:

1000g Kalziumdihydrogenphosphatkristalle, die 34,5 % freie, ca. 80%ige Phosphorsäure und 443 ppm Fluor enthielten, wurden in 2000g Wasser gelöst und der unlösliche Anteil abfiltriert. Das klare Filtrat wurde mit 20% iger Natronlauge (NaOH) unter Rühren bei 50°C bis zu einem pH-Wert von 4,5 neutralisiert, das ausgefallene Kalziummonohydrogenphosphat abgetrennt und kurz mit Wasser gewaschen. Weitere 1000g Kalziumdihydrogenphosphatkristalle

wurden mit dem Filtrat der Kalziummonohydrogenphosphatfällung übergossen. Es wurde gerührt, bis die Kristalle in Lösung gegangen waren. Nach Abtrennen der unlöslichen Anteile wurden bei 5000 290g festes Natriumkarbonat (Na_2CO_3) eingetragen und das ausgefällte Kalziummonohydrogenphosphat wie vorher beschrieben abgetrennt. Der Neutralisationsvorgang mit Natriumkarbonat wurde noch zweimal mit je 1000g Kalziumdihydrogenphosphatkristallen in gleicher Weise wiederholt. <U>Es</U> wurden insgesamt 1510g Kal

Calciummonohydrogenphosphatkristalle erhalten, die einem Ionenaustauscher aufgegeben und zur Erzeugung von Aufschlusssäure verwendet wurden. Das Filtrat der 4. Calciummonohydrogenphosphat-fällung wurde bei 550 °C mit 20%iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,8 weiter neutralisiert. Der dabei ausgefallene geringe

wurde abfiltriert und die warme Lösung bis auf 50 °C abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden scharf abgesaugt, jedoch nicht gewaschen. Es wurden 6970g feuchte Kristalle erhalten, die nur noch 6 ppm Fluor enthielten. EMI0010.0001 <U>4: Beispiel </U>

1330g fällige Dihydrogenphosphatkristalle, die 34,2% freie, ca. 80%ig 10-Fh-phosphorsäure enthielten und einen Äuorgehalt von 860ppm aufwies. 2000g Wasser gelöst; um die geringen unlöslichen Anteile abgetrennt. Darauf wurden in das klare Filtrat unter Rühren 959g Kaliumkarbonat (0,00 eingetragen, wodurch der pH-Wert auf 2,3 stieg. In die Lösung wurden dann 14g Kaliumphosphat (2003 bei 50 °C eingetragen, pH-Wert stieg auf 5,7. Das ausgefallene kristalline Calciummonohydrogenphosphat in einer Menge von 920g und mehrmals mit wenig

Wasser gewaschen. In dem Filtrat der Calciummonohydrogenphosphat-fällung wurden weitere 1000g Kaliumdihydrogenphosphatkristalle, die 3,2% freie, ca. 80%ige Phosphorsäure enthielten, gelöst, die geringen unlöslichen Anteile abgetrennt und dem klaren

Filtrat unter Rühren 395g/l Kaliumkarbonat zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 2,5 stieg. In dieses Gemisch wurde das Kaliumkarbonat bei einer Temperatur von 50 °C eingetragen. Dabei fiel

Kaliummonohydrogenphosphat in einer Menge von 920g aus. Dieses EMI0010.0002 wurde abfiltriert und mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Das klare Filtrat der Calciummonohydrogenphosphat-Fällung wurde auf 100 °C abgekühlt, wobei 80g Kaliumdihydrogenphosphat (KH2204) mit einem Fluorgehalt von 3,6 ppm ausfielen.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide